



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 178 106 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
06.02.2002 Patentblatt 2002/06

(51) Int Cl.7: C11D 1/62, C11D 1/65,  
C11D 1/835, C11D 1/86,  
C11D 1/94

(21) Anmeldenummer: 01117825.8

(22) Anmeldetag: 21.07.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 04.08.2000 DE 10038198

(71) Anmelder: Goldschmidt AG  
45127 Essen (DE)

(72) Erfinder:  
• MÜller, Felix, Dr.  
42555 Velbert (DE)  
• Peggau, Jörg  
45357 Essen (DE)  
• Armstrong, Helen  
Callands, Warrington, WA5 5TG (GB)

(54) **Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für rauе, insbesondere profilierte Fliesen und Platten**

(57) Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für rauе, insbesondere profilierte Fliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, amphoteren Tensiden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von üb-

lichen Hilfs- und Zusatzstoffen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.

EP 1 178 106 A1

**Beschreibung**

- [0001] Gegenstand der Erfindung sind wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für rau, insbesondere profilierte Steinzeugfliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, oder amphoteren Tensiden, welche als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.
- [0002] Aus optischen und hygienischen Gründen werden sowohl in gewerblich genutzten als auch in öffentlichen Gebäuden und Einkaufszentren die Arbeitsbereiche, Verkehrswege und Treppen zunehmend mit Natur- und Steinzeug-Fliesen und Platten ausgelegt.
- [0003] Zur Vermeidung von Unfällen durch Stolpern und Rutschen müssen diese Fußbodenbeläge gewisse Anforderungen hinsichtlich ihrer Trittsicherheit erfüllen, so müssen sie gemäß den gesetzlichen Vorgaben (Richtlinien der Arbeitsstättenverordnung) eben, rutschhemmend und leicht zu reinigen sein.
- [0004] Der Begriff Steinzeug steht für hart gebrannte Fliesen und Platten, welche mit oder ohne eingearbeiteter keramischer Oberflächenvergütung, glasiert oder unglasiert sein können. Gemäß DIN-Norm erfolgt eine Unterteilung über Wasseraufnahmevermögen und Fertigungsart. Die DIN EN 176 definiert Steinzeugfliesen und Feinsteinzeugfliesen.
- [0005] Für die Trittsicherheit ist jedoch die Oberflächenrauhigkeit entscheidend. Daher werden in den Merkblättern der Berufsgenossenschaft (ZH 1/571) bzw. der Gemeindeunfallversicherer (GUV 26.17; 26.18) für die diversen Anwendungsbereiche genau bestimmte Rutschhemmklassen (R-Klasse) vorgegeben, wobei höhere R-Werte für eine stärkere Rutschhemmung stehen.
- [0006] Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN 51 130 im Versuch an der schießen Ebene und wird in Neigungswinkelbereichen angegeben: R 9 = 3°-10° Neigungswinkel; R 10 = 10°-19° Neigungswinkel; R 11 = 19°-27° Neigungswinkel; R 12 = 27°-35° Neigungswinkel; R 13 = > 35° Neigungswinkel.
- [0007] Zusätzlich wird für profilierte Platten und Fliesen auch der Verdrängungsraum (V) entsprechend DIN 51 130 angegeben. Der Verdrängungsraum gibt das Volumen zwischen der oberen Gehebene und der unteren Entwässerungsebene an. Er liegt zwischen V 4 (= 4 cm<sup>3</sup>/dm<sup>2</sup>) und V 10 (= 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>2</sup>).
- [0008] Für Bereiche mit erhöhtem Ausrutschriskio, das sind Bereiche in denen Fußböden und Treppenstufen mit reibungsmindernden, und/oder gleitfördernden Medien wie Wasser, Abfallresten, stärkehaltigen Rückständen, tierischen und pflanzlichen Fetten oder Ölen, mineralischen Fetten oder Ölen, Seifen, Pigmentschmutz, Gummiabrieb, Silikonen in Kontakt kommen, sind die Bewertungsgruppen > R 10, insbesondere R 12 und R 13 angebracht.
- [0009] Fliesen und Platten gelten im allgemeinen als pflegeleicht und reinigungsfreundlich. Dies gilt uneingeschränkt für ebene, glatte und harte Untergründe der R-Klassen 9 bis 11. Mit steigender R-Klasse werden die Oberflächen jedoch zunehmend rauer. Problematisch gelten feinraue Untergründe der Klasse R 12 und insbesondere profilierte Fliesen und Platten der Klassen R 12 bis 13 und V 8 bis 10, sogenannte Feinsteinzeugfliesen/-platten.
- [0010] Der Reinigungsaufwand vergrößert sich bei zunehmender Rauigkeit/Unebenheit des Untergrundes erheblich, insbesondere wenn aufgrund von Porosität zusätzliche Oberflächenvergrößerung gegeben ist.
- [0011] Es hat daher in der Vergangenheit nicht an Versuchen gemangelt, neben speziellen mechanisch wirkenden Reinigungsmaschinen auch neue Reinigungsverfahren zu entwickeln und zusätzlich durch universell anwendbaren Allzweckreiniger insbesondere genau auf den jeweiligen Bodenbelagstyp und Verschmutzungsart abgestimmte Reinigungsmittel den Reinigungsaufwand zu minimieren und den Reinigungseffekt zu optimieren.
- [0012] Handelsübliche Reinigungsmittel für die manuelle und maschinelle Reinigung sind in der Regel komplexe Mischungen aus anionischen, nichtionischen und amphoteren/zwitterionischen Tensiden, welche übliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Alkalien, Komplexbildner, Lösungsmittler, Chlorbleichlaugezusatz und gegebenenfalls milde Scheuermittel enthalten. Sie kommen in Konzentrationen von ca. 0,5 bis 10 Gew.-% zur Anwendung.
- [0013] In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, dass auch bei großer mechanischer Unterstützung durch Einsatz von Mikrofaserpads, Schrubber, oder Hochdruckgeräten, Scheuersaug- oder Bürstenwalzen und zusätzlichen intensiven Nachspülgang mit Wasser bei den problematischen Untergründen aus Feinsteinzeug der Schmutz oftmals nicht vollständig im ersten Arbeitsgang entfernt werden konnte. Zusätzliche Reinigungsgänge waren erforderlich.
- [0014] Abgesehen von dem erheblichen personellen, maschinellen Mehraufwand und zusätzlicher Umweltbelastung durch Reinigungsmittel wird durch die Abrasivwirkung der mechanischen Belastung die Trittsicherung des Bodenbelages schneller gemindert.
- [0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, diese Nachteile der bekannten handelsüblichen Reinigungsmittel zu überwinden und verbesserte Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, welche bei gleichen oder vermindernden Anwendungskonzentrationen eine zuverlässige Reinigung von rauen und profilierten Fliesen und Platten, sogenanntem Feinsteinzeug, gewährleisten.
- [0016] Diese Aufgabe wird gelöst durch Reinigungsmittel auf Basis von Tensiden, welche als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.
- [0017] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für rau, insbesondere profilierte Fliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, amphoteren Tensiden, gegebenen-

EP 1 178 106 A1

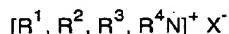
falls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.

[0018] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind wässrige Reinigungsmittelkonzentrate, welche, bezogen auf die Gesamtmischung, außer Wasser im wesentlichen

5        0,1 bis 10, insbesondere 1 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines anionischen Tensids, gegebenenfalls  
 0,0 bis 20, insbesondere 5 bis 15 Gew.-Teile mindestens eines nichtionischen Tensids, gegebenenfalls  
 0,0 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Gew.-Teile mindestens eines amphoteren/zwitterionischen Tensids und gegebenenfalls

10      0,1 bis 10 Gew.-Teile üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelkonzentrate

0,1 bis 5, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-Teile alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel



mit der Bedeutung

20       $R^1$  = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22, insbesondere 8 bis 18 C-Atomen,

$R^2$  =  $-(CH_2CHR^5O)_nR^6$  mit  $R^5$  = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  $R^6$  = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und n = 1 bis 25, insbesondere 2 bis 15,

$R^3$  =  $R^1$  oder  $R^2$ ,

$R^4$  = -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und

25       $X^-$  = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid

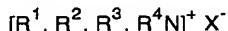
als Reinigungsverstärker enthalten.

[0019] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der wässrigen Reinigungsmittelkonzentrate gemäß einem oder mehreren der Ansprüche zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen.

30      [0020] Weitere Gegenstände der Erfindung sind gekennzeichnet durch die Ansprüche.

[0021] Die wässrigen Reinigungsmittelkonzentrate gemäß der vorliegenden Erfindung enthalten, bezogen auf die Gesamtmischung, Wasser im Bereich von ca. 45 bis ca. 95 Gew.-Teile, vorzugsweise ca. 70 bis ca. 90 Gew.-Teile. Sie können im Anwendungsfällen mit zusätzlichem Wasser auf die jeweils gewünschte bzw. übliche oder erforderliche Anwendungskonzentration von ca. 0,5 Gew.-Teile bis ca. 10 Gew.-Teile verdünnt werden.

35      [0022] Die erfindungsgemäß mitverwendeten Reinigungsverstärker sind alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel



mit der Bedeutung

45       $R^1$  = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,

$R^2$  =  $-(CH_2CHR^5O)_nR^6$  mit  $R^5$  = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  $R^6$  = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und n = 1 bis 25, insbesondere 2 bis 15,

$R^3$  =  $R^1$  oder  $R^2$ ,

$R^4$  = -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und

50       $X^-$  = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid.

[0023] Erfindungsgemäß bevorzugt werden Verbindungen mit  $R^1$  auf Basis von Fettaminen, hergestellt nach den bekannten Verfahren durch Umsetzung von natürlichen Fettsäuren mit Ammoniak und anschließender Hydrierung, eingesetzt.

55      [0024] Als Fettsäuren kommen hier insbesondere Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Talgfettsäure in Betracht, welche eine Kettenverteilung von ca. 6 bis ca. 20, hauptsächlich ca. 8 bis ca. 18, C-Atomen aufweisen und sowohl gesättigt als auch ungesättigt sein können. Durch die bekannten Verfahren können die Doppelbindungen ganz oder teilweise hydriert werden, so dass die Jodzahlen im Bereich von ca. 0 bis ca. 50, insbesondere im Bereich von ca. 15 bis ca. 40 liegen.

[0025] Als Alkoxilierungsmittel kommen Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid allein oder als Copolymeren mit sowohl statistischer als auch blockweiser Verteilung in Betracht. Der Alkoxilierungsgrad wird mitbestimmt durch die angestrebte Hydrophilie der Verbindung. Er liegt im Mittel zwischen 1 bis 25, insbesondere 2 bis 15. Im Falle  $R^3 = R^2$  gilt dieser Wert für beide Reste zusammen. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind ethoxilierte Verbindungen mit einem Alkoxilierungsgrad um ca. 5 bis 10.

[0026] Verbindungen dieser Art sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von den Firmen Goldschmidt Rewo und Goldschmidt Chemical Corporation unter den Markennamen REWOQUAT® oder ADOGEN® angeboten, wie REWOQUAT® CPEM oder ADOGEN® 66.

[0027] Diese Verbindungen werden Reinigungsformulierungen bestehend aus Mischungen ein oder mehrerer Tenside aus der Gruppe anionischer, nichtionischer, amphoterer Verbindungen und gegebenenfalls üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe wie Alkalien, Komplexbildner, Lösungsvermittler, Chlorbleichlaugezusatz und milden Scheuermitteln in Mengen von ca. 0,1 bis 5, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-Teile zugesetzt.

[0028] Überraschenderweise zeigen die kationischen Reinigungsverstärker in Anwesenheit von anionischen Verbindungen nicht die Tendenz, unlösliche Komplexe zu bilden und auszufallen.

[0029] Sie verbessern nicht die Werte eines einzelnen technischen Effektes zu Lasten der anderen Eigenschaften sondern heben insgesamt das allgemeine Niveau:

- Besseres Spreiten auf porösen Oberflächen, z.B. Feinsteinzeugfliesen: (optimiertes Benetzungsverhalten führt gerade auf porösen Oberflächen - hier entspricht die reale Oberfläche einem Vielfachen der eigentlichen Grundfläche - zu einem besseren Ablösverhalten des Schmutzes. Auch die Schattenbereiche der rutschhemmenden Erhöhungen werden ausreichend benetzt und gereinigt.)
- Besseres Kalkseifendispersievermögen (optimiertes Dispersievermögen: für anorganische nichtlösliche Verschmutzungen verhindert das Absetzen solcher Verschmutzungen. Dies ist besonders wichtig auf porösen Oberflächen, da diese Rückstände sonst nicht entfernt werden können).
- Besseres Emulgiervermögen für einfache kostengünstige Tensidsysteme: (optimierte Emulgierfähigkeit, da das gesamte Öl kontinuierlich in der Emulsion vorliegt. Bei dem Absetzen von Wasser kommt es nicht zu einer Wiederanschmutzung durch eine brechende Emulsion). Um die rutschhemmenden Eigenschaften nicht zu reduzieren ist es hier besonders wichtig alle Rückstände vollständig zu entfernen, damit sich die benötigten Poren nicht zusetzen.

[0030] Die erfindungsgemäß mitverwendbaren oberflächenaktiven Verbindungen sind die auf diesem Gebiet üblichen anionischen, nichtionischen, amphoteren/zwitterionischen Tenside zur Herstellung von Reinigungsmitteln für Haushalt und Industrie.

[0031] Die Verbindungen können einzeln oder als Mischungen verwendet werden und sind beispielsweise anionische, nichtionische und amphoter Tenside wie Alkali-, Ammonium- oder Magnesium-Alkylsulfate bzw. Alkylethersulfate, sekundäre Alkansulfonate, Alkali- $\alpha$ -Olefinsulfonate, Sulfosuccinate, Acylsethionate, Sarkoside, Tauride, Alkylpolyglukoside, Ethercitrate, Carboxylate, Ethercarboxylate, Alkylamidethersulfate, sowie Ethoxilate von Fetalkoholen, Glyceriden, Ölen, Fettsäuren aber auch Fettsäureestern, Aminoxide, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Propionate, Glycinate, Acetate und Sulfovbetaine und Natrium-, Kalium- oder Triethanolaminseife.

[0032] Die auf diesem Gebiet einsetzbaren und üblichen bzw. möglichen Verbindungen der einzelnen Gruppen gehören zum Allgemeinwissen des Fachmanns und können außerdem bei Bedarf in der einschlägigen Fachliteratur sowie in den Rezepturempfehlungen der Hersteller der jeweiligen Tensidklassen nachgelesen werden.

#### Ausführungsbeispiele

##### A. Testprodukte

##### Verwendete Reinigungsverstärker

[0033]

Versuchsprodukt 1

REWOQUAT® CPEM Coco Pentaethoxy Methylammonium Methosulfate

Versuchsprodukt 2

ADOGEN® 66 Ethyl-Bis (Polyethoxy Ethanol) Tallow Ammonium Ethosulfate

Versuchsprodukt 3

EP 1 178 106 A1

Capryl Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid  
 Versuchsprodukt 4  
 Capryl Bis-Polyethoxy Methylammonium Ethosulfate  
 Versuchsprodukt 5  
 5 Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid  
 Versuchsprodukt 6  
 Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Methosulfate  
 Versuchsprodukt 7  
 Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Ethosulfate  
 10 Versuchsprodukt 8  
 Coco Pentaethoxy Methylammonium Ethosulfate  
 Versuchsprodukt 9  
 Tallow Bis-Polyethoxy Methylammonium Methosulfate  
 Versuchsprodukt 10  
 15 REWOQUAT® CQ 100 Coco Bis-Polyethoxy Methylammonium Chlorid (and) Fettalkoholethoxylate

Verwendete Feinsteinzeugfliesen

[0034]

20 Helle Feinsteinzeugfliesen Art-Nr: 2292,  
 Gütekasse: R 13 V 10, Hersteller Villeroy & Boch AG Fliesen mit verschiedener Testoberfläche:



Testoberfläche Steinzeug A :



Testoberfläche Steinzeug B :



Testoberfläche Steinzeug C :

Reinigungsmittel

[0035] Zusammensetzung handelsüblicher Reinigungsmittel

|               | Tenside       |            |           | Builder  |                |          | pH-Wert |
|---------------|---------------|------------|-----------|----------|----------------|----------|---------|
|               | Nichtionische | Anionische | Amphotere | Alkalien | KomplexBildner | Alkohole |         |
| A             | 5-15 %        | < 5 %      |           | +        | +              |          | 13      |
| B             | 5-15 %        | < 5 %      |           | +        |                | +        | 11      |
| C             | 5-15 %        |            |           | +        |                |          | 11      |
| + = vorhanden |               |            |           |          |                |          |         |

EP 1 178 106 A1

Basisreinigungsmittel

[0036]

|    | Versuchsprodukt D (Basis D)                      | Gew.-% |
|----|--|--------|
|    |  |        |
| 5  | TEGOTENS EC 11 (Decylethoxylat, endverschlossen) | 10     |
| 10 | REWOPOL D 510 (Natriumisoctylsulfat)             | 9      |
| 15 | Na-Stearat                                       | 1,2    |
|    | TEGOTENS DO (Decaminoxid)                        | 4,35   |
|    | Triethanolamin                                   | 2,0    |
|    | IDS (30 %, Natriumiminosuccinat)                 | 0,9    |
|    | Wasser   |        |

|    | Versuchsprodukt E (Basis E)               | Gew.-% |
|----|---|--------|
| 20 |   |        |
|    | REWOPOL D 510 (Natriumisoctylsulfat)      | 4,8    |
| 25 | REWOPOL SBDO 75 (Diisooctylsulfosuccinat) | 0,9    |
|    | Na Phosphonat DTPMP                       | 0,32   |
|    | Wasser                                    |        |

[0037] Typische Gebrauchsverdünnungen der Bodenreiniger

|    |       |   |
|----|-------|---|
| A  | 3,0 % | Besonders für professionelle Feinsteinzeugreinigung |
| B  | 0,9 % | Normaler Haushalts Allzweck-Bodenreiniger           |
| C  | 0,9 % | Normaler Haushalts Allzweck-Bodenreiniger           |
| 35 | 0,3 % | Hochkonzentrierter Bodenreiniger                    |
|    | 1,2 % | Bodenreiniger mit Basistensiden                     |

Anwendungstechnische Überprüfung

40 1.1 Spreitungstest

[0038] Die Reinigungslösung wurde mit Leitungswasser, der Stadt Essen (Wasserhärte < 10), auf die jeweilige Anwendungskonzentration verdünnt. Für den Test wurde die Pipettenspitze (Fa. Rainin (2,5 ml) EPD 2) 0,3 mm über die Fliese positioniert.

[0039] Die Feinsteinzeugfliesen wurden zuerst in der Geschirrspülmaschine bei 70°C ohne Tensid gewaschen.

[0040] Für den Spreitungstest wurde 0,05 ml Reiniger-Anwendungslösung auf die Fliese pipettiert.

[0041] Nach 60 Sekunden wurde die Spreitfläche in Länge und Breite mit einer Schieblehre bestimmt. Zur Fehlerkorrektur wurde jede Lösung mindestens fünfmal wiederholt. Die Fläche des Tropfens wird berechnet durch die Formel für eine Ellipse.

55 Berechnung:

$$\text{Benetzungsfläche} = p \cdot \text{Höhe} \cdot \text{Breite}$$

EP 1 178 106 A1

[0042] Die Eigenschaften der Basislösung werden als Blindwert betrachtet. Nach Zugabe der Reinigungsverstärker wird im Verhältnis zu dem Blindwert verglichen.

Tabelle 1 -

| Spreitungseigenschaften von Handelsprodukten Durchmesser des Tropfens (0,05 ml) auf Feinsteinzeugfliesen |                      |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | Original             | + 1 % REWOQUAT CPEM  | + 1 % ADOGEN 66      |
| A in 3,0 %-iger Lösung   | 5,2 cm <sup>2</sup>  | 52,8 cm <sup>2</sup> | 32,1 cm <sup>2</sup> |
| Zuwachs [%]  |                      | 1023 %               | 622 %                |
| B in 0,9 %-iger Lösung   | 55,2 cm <sup>2</sup> | 57,9 cm <sup>2</sup> | 55,7 cm <sup>2</sup> |
| Zuwachs [%]  |                      | 105 %                | 101 %                |
| C in 0,9 %-iger Lösung   | 70,2 cm <sup>2</sup> | 78,7 cm <sup>2</sup> | 79,5 cm <sup>2</sup> |
| Zuwachs [%]  |                      | 112 %                | 113 %                |

Tabelle 2 - Spreitungseigenschaften von  
Vergleichsrezepturen  
Durchmesser des Tropfens (0,05 ml) auf  
Feinsteinzeugfliesen

Tabelle 2a - Steinzeugoberfläche A  
Basis Reiniger D in 0,3%-iger Lösung

|                          | Benetzte<br>Fläche<br>cm <sup>2</sup> | Zuwachs<br>[%] |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Basis Original           | 3,3                                   | -              |
| + 1 % Versuchsprodukt 1  | 26,1                                  | 797            |
| + 1 % Versuchsprodukt 2  | 18,2                                  | 558            |
| + 2 % Versuchsprodukt 1  | 16,2                                  | 495            |
| + 2 % Versuchsprodukt 2  | 12,2                                  | 402            |
| + 2 % Versuchsprodukt 3  | 9,6                                   | 291            |
| + 2 % Versuchsprodukt 4  | 7,8                                   | 236            |
| + 2 % Versuchsprodukt 5  | 16,9                                  | 512            |
| + 2 % Versuchsprodukt 6  | 7,5                                   | 228            |
| + 2 % Versuchsprodukt 7  | 7,1                                   | 215            |
| + 2 % Versuchsprodukt 8  | 16,3                                  | 494            |
| + 2 % Versuchsprodukt 9  | 8,0                                   | 242            |
| + 2 % Versuchsprodukt 10 | 7,6                                   | 230            |

Tabelle 2b - Steinzeugoberfläche B  
Basis Reiniger D in 0,6%-iger Lösung

|                          | Benetzte<br>Fläche<br>cm <sup>2</sup> | Zuwachs<br>[%] |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Basis Original           | 11,4                                  | -              |
| + 2 % Versuchsprodukt 1  | 11,4                                  | 100            |
| + 2 % Versuchsprodukt 2  | 13,3                                  | 117            |
| + 2 % Versuchsprodukt 3  | 19,0                                  | 167            |
| + 2 % Versuchsprodukt 4  | 30,4                                  | 267            |
| + 2 % Versuchsprodukt 5  | 14,3                                  | 125            |
| + 2 % Versuchsprodukt 6  | 21,8                                  | 191            |
| + 2 % Versuchsprodukt 7  | 35,6                                  | 312            |
| + 2 % Versuchsprodukt 8  | 29,8                                  | 261            |
| + 2 % Versuchsprodukt 9  | 17,7                                  | 155            |
| + 2 % Versuchsprodukt 10 | 37,5                                  | 329            |

Tabelle 2c - Steinzeugoberfläche A  
Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung

|                         | Benetzte<br>Fläche<br>cm <sup>2</sup> | Zuwachs<br>[%] |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Basis Original          | 3,5                                   | -              |
| + 1 % Versuchsprodukt 1 | 12,0                                  | 347            |
| + 1 % Versuchsprodukt 2 | 12,3                                  | 358            |
| + 2 % Versuchsprodukt 1 | 13,3                                  | 386            |
| + 2 % Versuchsprodukt 2 | 14,3                                  | 415            |

5  
 Tabelle 2d - Steinzeugoberfläche B  
 Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung

|                         | Benetzte<br>Fläche<br>cm <sup>2</sup> | Zuwachs<br>[%] |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Basis Original          | 9,0                                   | -              |
| + 2 % Versuchsprodukt 3 | 123,5                                 | 1372           |
| + 2 % Versuchsprodukt 4 | 104,9                                 | 1166           |
| + 2 % Versuchsprodukt 5 | 115,3                                 | 1281           |
| + 2 % Versuchsprodukt 6 | 111,8                                 | 1242           |
| + 2 % Versuchsprodukt 7 | 113,0                                 | 1255           |
| + 2 % Versuchsprodukt 8 | 52,4                                  | 583            |
| + 2 % Versuchsprodukt 9 | 103,0                                 | 1144           |

25  
 Tabelle 2e - Steinzeugoberfläche C  
 Basis Reiniger E in 1,2%-iger Lösung

|                         | Benetzte<br>Fläche<br>cm <sup>2</sup> | Zuwachs<br>[%] |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| Basis Original          | 13,4                                  | -              |
| + 2 % Versuchsprodukt 3 | 41,9                                  | 312            |
| + 2 % Versuchsprodukt 4 | 28,0                                  | 209            |
| + 2 % Versuchsprodukt 5 | 44,2                                  | 330            |
| + 2 % Versuchsprodukt 6 | 45,8                                  | 342            |
| + 2 % Versuchsprodukt 7 | 48,7                                  | 363            |
| + 2 % Versuchsprodukt 8 | 20,2                                  | 150            |
| + 2 % Versuchsprodukt 9 | 32,5                                  | 242            |

50  
1.2 Kalkseifendispersivvermögen

55 [0043] Test in Anlehnung an die Veröffentlichung von: Lime Soap Dispersion Test, Journal of American Oil Chemists' Society, Volume 27, March 1950, p 90 H.C. Boghetty & C.A Bergman Organic Chemicals Division General Dyestuff, N.Y.C.

**EP 1 178 106 A1**

Zielsetzung:

[0044] Bestimmt wird die Fähigkeit von Reiniger-Anwendungslösungen, schwerlösliche Metallsalze zu dispergieren.

5 Testlösungen:

[0045]

- 10 (1) 0,5 g Na-Oleat/100 ml (hergestellt aus 2,8 g/100 ml Goldseife)  
(2) Wasser mit 1 g/l Carbonathärte (hergestellt aus 0,986 g MgSO<sub>4</sub> + 0,882 g CaCl<sub>2</sub> in 1 Liter demineralisiertem Wasser)  
(3) geeignete Gebrauchsverdünnung des Reinigers als Titrant (Messbereich: 0 bis 15 ml dieser Lösung).

Methode:

15 [0046] 5 ml Natriumoleat (1) werden mit X ml einer Reiniger-Anwendungslösung (3) sowie 10 ml hartem Wasser (2) zusammen pipettiert und dann mit demineralisiertem Wasser auf 30 ml aufgefüllt. Die Testlösung wird zwanzigmal gedreht und dann nach 30 Sekunden optisch begutachtet. Bei nicht ausreichendem Dispergiermittel fällt die sich bildende Kalkseife als Wolken in der Lösung aus. Der Endpunkt ist erreicht wenn die Seife dispergiert ist.

20 Berechnung des Dispergiervermögens:

[0047]

25 benötigte Menge Reiniger [g] =  $\frac{X \text{ ml (Reinigerlösung)} \cdot \% \text{ (Anwendungskonzentration)}}{100}$

Dispergiervermögen [%] =  $\frac{0,025 \text{ (Testmenge Na-Oleat)} \cdot 100}{\text{benötigte Menge Reiniger [g]}}$

30

35

40

45

50

55

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

| Lösung                | Konzentration<br>[%] | Benötigte Menge<br>Reinigerlösung<br>[mL] | Benötigte Menge<br>Reinigerkonzentrat<br>[g] | Dispergiervermögen<br>[%] |
|-----------------------|----------------------|---|--|---------------------------|
| Handelsprodukt A      | 0,5                  | 6   | 0,03   | 83                        |
| A + 1 % REWOQUAT CPEM | 0,5                  | 5   | 0,025  | 100                       |
| A + 2 % REWOQUAT CPEM | 0,5                  | 4   | 0,02   | 125                       |
| A + 1 % Adogen 66     | 0,5                  | 5   | 0,025  | 100                       |
| A + 2 % Adogen 66     | 0,5                  | 4   | 0,02   | 125                       |
| Handelsprodukt B      | 0,5                  | 4   | 0,02   | 125                       |
| Handelsprodukt C      | 0,5                  | 8   | 0,04   | 63                        |
| Testprodukt D         | 0,15                 | 11  | 0,0165                                       | 152                       |
| D + 1 % REWOQUAT CPEM | 0,15                 | 10  | 0,015  | 167                       |
| D + 2 % REWOQUAT CPEM | 0,15                 | 10  | 0,015  | 167                       |
| D + 1 % Adogen 66     | 0,15                 | 9   | 0,0135                                       | 185                       |
| D + 2 % Adogen 66     | 0,15                 | 8   | 0,012  | 208                       |
| Testprodukt E         | 5                    | 14  | 0,7  | 4                         |
| E + 1 % REWOQUAT CPEM | 1,2                  | 12  | 0,144  | 17                        |
| E + 2 % REWOQUAT CPEM | 1,2                  | 9   | 0,108  | 23                        |
| E + 1 % Adogen 66     | 1,2                  | 6   | 0,072  | 35                        |
| E + 2 % Adogen 66     | 1,2                  | 4   | 0,048  | 52                        |

EP 1 178 106 A1

1.2 Emulgierverhalten

[0048] Untersucht wurde hier nur das Verhalten der Testlösung E, da man bei den anderen Reinigern durch den hohen Anteil nichtionischer Tenside keine deutliche Steigerung des Emulgierverhaltens erwarten konnte. Testlösung E enthält nur kurzkettige anionische Tenside, bei solchen Tensidsystemen ist eine Schwäche im Emulgierverhalten bekannt.

Testmethode:

[0049] 100 g Anwendungslösung eines Reinigers wurden mit 90 g (= 100 ml) Olivenöl gemischt. Dann 30 sec. mit 8000 U/min im "Ultra-Turrax T25" emulgiert. Diese Emulsion wird in einen 250 ml Standzylinder gegeben. Nach 15, 30, 60, 120, 180 Minuten bzw. nach 24 Stunden wird das Mengenverhältnis der einzelnen Phasen abgelesen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

|              | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E |
|--------------|--|--|--|--|--|
| 00:15 Schaum | 6  | 7  | 7  | 6  | 6  |
| Öl           | 79                                       |  |  | 2  |  |
| w/o-Emulsion | 150                                      | 160                                      | 190                                      | 194                                      |  |
| Mischphase   |  |  |  |  |  |
| O/w-Emulsion | 120                                      |  |  |  |  |
| Wasser       | 45                                       | 36                                       | 4  |  |  |
| 00:30 Schaum | 6  | 6  | 5  | 2  | 2  |
| Öl           | 93                                       |  |  |  |  |
| w/o-Emulsion | 130                                      | 132                                      | 184                                      | 188                                      |  |
| Mischphase   |  |  |  |  |  |
| O/w-Emulsion | 106                                      |  |  |  |  |
| Wasser       | 68                                       | 64                                       | 10                                       | 10                                       | 10                                       |
| 01:00 Schaum |  | 2  | 3  | 3  |  |
| Öl           | 97                                       |  |  |  |  |
| w/o-Emulsion |  | 112                                      | 114                                      | 176                                      | 180                                      |
| Mischphase   |  |  |  |  |  |
| O/w-Emulsion | 102                                      |  |  |  |  |
| Wasser       |  | 86                                       | 18                                       | 20                                       |  |
| 02:00 Schaum |  |  |  |  |  |
| Öl           | 99                                       |  |  |  |  |
| w/o-Emulsion |  | 50                                       | 50                                       | 158                                      | 170                                      |
| Mischphase   |  |  |  |  |  |
| O/w-Emulsion | 100                                      | 60                                       | 58                                       |  |  |
| Wasser       |  | 95                                       | 92                                       | 36                                       | 30                                       |

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

|              | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E<br>(mit 1 % CPFM) | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E<br>(mit 2 % CPFM) | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E<br>(mit 1 % Adogen 66) | 100 ml Olivenöl +<br>100 g 1,2 % Basis E<br>(mit 2 % Adogen 66) |
|--------------|--|--|--|---|---|
| 03:00 Schaum |  |  |  |   |   |
| Öl           | 99                                       |  |  |   | 2   |
| w/o-Emulsion |  | 60   |  | 64  | 4   |
| Mischphase   |  |  |  | 4   |   |
| o/w-Emulsion | 100                                      | 48   | 38   |   |   |
| Wasser       |  | 96   | 94   | 50  | 35  |
| 1 Tag Schaum |  |  |  |   |   |
| Öl           | 99                                       | 8  | 5  | 5   |   |
| w/o-Emulsion |  | 88   | 91   | 115   | 165   |
| Mischphase   |  | 4  | 6  |   |   |
| o/w-Emulsion | 100                                      |  |  |   |   |
| Wasser       |  | 98   | 98   | 80  | 72  |

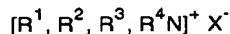
Ergebnis:

[0050] Wie ersichtlich, wird durch Zusatz der erfundungsgemäßen Reinigungsverstärker das Emulgierverhalten von schwach-emulgierenden, kurzkettigen Anionentensidlösungen stark optimiert. Wenn die Emulsion bricht setzt sich nun Wasser anstelle des Öls ab. Dieses sich absetzende Wasser beeinträchtigt nicht die Reinigungskraft bzw. das Schmutztragevermögen während einer Reinigung.

**Patentansprüche**

1. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate für rau, insbesondere profilierte Fliesen und Platten auf Basis von nichtionischen, anionischen, amphoteren Tensiden, gegebenenfalls unter Mitverwendung von üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, **dadurch gekennzeichnet, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen enthalten.**
2. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 1, welche, bezogen auf die Gesamtmischung, außer Wasser im wesentlichen

0,1 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines anionischen Tensids, gegebenenfalls  
 0,0 bis 20 Gew.-Teile mindestens eines nichtionischen Tensids, gegebenenfalls  
 0,0 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines amphoteren/zwitterionischen Tensids und gegebenenfalls  
 0,1 bis 10 Gew.-Teile üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe, **dadurch gekennzeichnet, dass die Reinigungsmittelkonzentrate**  
 0,1 bis 5 Gew.-Teile alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel



mit der Bedeutung

$R^1$  = ein geradkettiger, gegebenenfalls verzweigter, gegebenenfalls Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen,  
 $R^2$  =  $-(CH_2CHR^5O)_n-R^6$  mit  $R^5$  = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>;  $R^6$  = H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> oder -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und n = 1-25,  
 $R^3$  =  $R^1$  oder  $R^2$ ,  
 $R^4$  = -CH<sub>3</sub> oder -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und  
 $X^-$  = anionischer Rest, insbesondere Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphat, Chlorid, Bromid, Jodid

als Reinigungsverstärker enthalten.

3. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel [R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>N]<sup>+</sup> X<sup>-</sup> enthalten, worin**

$R^1$  = ein geradkettiger, Mehrfachbindungen enthaltender Alkylrest mit 12 bis 18 C-Atomen ist,  
 $R^2, R^3$  =  $-(CH_2CHR^5O)_n-R^6$  mit  $R^5$  = H;  $R^6$  = H, und die Summe aller n insgesamt = 5 - 20 ist,  
 $R^4$  = -CH<sub>3</sub> und  
 $X^-$  = Methylsulfat, Ethylsulfat, Chlorid sind.

4. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass sie als Reinigungsverstärker quartäre alkoxylierte Aminverbindungen der allgemeinen Formel [R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>N]<sup>+</sup> X<sup>-</sup> enthalten, in denen R<sup>1</sup> = die Reste der Kokosfettsäure, Palmfettsäure, Talgfettsäure sein können.**
5. Wässrige Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass sie als Reinigungsverstärker Coco-pentaethoxy-methylammonium-methosulfat und/oder Ethylbis-(polyethoxyethanol)-tallowammonium-ethosulfat enthalten.**
6. Verwendung der wässrigen Reinigungsmittelkonzentrate gemäß Ansprüche 1 bis 5 zur Reinigung von Feinsteinzeugfliesen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 7825

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE   |  |  |   |
|--|--|--|---|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betreff Anspruch   | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)                    |
| P, X   | WO 00 49127 A (RECKITT & COLMAN INC.)<br>24. August 2000 (2000-08-24)<br>* Seite 3, Zeile 5-20 *<br>* Seite 11, Zeile 8,9 *<br>* Ansprüche 1,6,9 * | 1-5  | C11D1/62<br>C11D1/65<br>C11D1/835<br>C11D1/86<br>C11D1/94 |
| X  | EP 0 928 829 A (HENKEL ECOLAB & CO OGH)<br>14. Juli 1999 (1999-07-14)<br>* Absätze '0001!, '0005!, '0006! *  | 1,6  |   |
| X  | GB 2 334 723 A (RECKITT & COLMANN PROD LTD) 1. September 1999 (1999-09-01)<br>* Ansprüche 1,3,4; Beispiele *                                       | 1-5  |   |
| X  | US 4 284 435 A (FOX DEREK J)<br>18. August 1981 (1981-08-18)<br>* Ansprüche 1-3; Beispiele *   | 1-5  |   |
| X  | WO 99 35120 A (WITCO CORPORATION; WITCO SURFACTANTS GMBH)<br>15. Juli 1999 (1999-07-15)<br>* Ansprüche 6,14,15,18 *                                | 1  | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.)                       |
| X  | US 6 017 874 A (HORNER THOMAS WILHELM ET AL) 25. Januar 2000 (2000-01-25)<br>* Anspruch 1 *  | 1  | C11D  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |  |  |   |
| Recherchenort  | Abschlußdatum der Recherche  | Prüfer   |   |
| MÜNCHEN  | 22. November 2001  | Pentek, E  |   |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist<br>D : In der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |  |  |   |

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 7825

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

22-11-2001

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung |  | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  |  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|---|-------------------------------|--|--|--|--|
| WO 0049127   | A | 24-08-2000                    | AU<br>EP<br>WO<br>GB                               | 2556900 A<br>1151076 A1<br>0049127 A1<br>2347936 A ,B  |  | 04-09-2000<br>07-11-2001<br>24-08-2000<br>20-09-2000   |
| EP 0928829   | A | 14-07-1999                    | DE<br>EP   | 19800392 A1<br>0928829 A1  |  | 15-07-1999<br>14-07-1999   |
| GB 2334723   | A | 01-09-1999                    | AU<br>BR<br>EP<br>WO                               | 2530299 A<br>9908296 A<br>1056821 A1<br>9943773 A1   |  | 15-09-1999<br>31-10-2000<br>06-12-2000<br>02-09-1999   |
| US 4284435   | A | 18-08-1981                    | CA   | 1149255 A1   |  | 05-07-1983   |
| WO 9935120   | A | 15-07-1999                    | AU<br>AU<br>BR<br>EP<br>HU<br>NO<br>PL<br>WO<br>WO | 2105999 A<br>2214999 A<br>9906839 A<br>1045891 A1<br>0100282 A2<br>20003497 A<br>342081 A1<br>9935120 A1<br>9935223 A1 |  | 26-07-1999<br>26-07-1999<br>30-10-2001<br>25-10-2000<br>28-06-2001<br>08-09-2000<br>21-05-2001<br>15-07-1999<br>15-07-1999 |
| US 6017874   | A | 25-01-2000                    | WO<br>AU<br>BR<br>EP<br>JP                         | 9712018 A1<br>3824195 A<br>9510648 A<br>0873387 A1<br>11512761 T   |  | 03-04-1997<br>17-04-1997<br>01-06-1999<br>28-10-1998<br>02-11-1999   |

EPO FORM P0451

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82